УДК 536.46:541.182

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ СПЛАВОВ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуновский

ФГНУ «НИИ высоких напряжений». г. Томск
E-mail: labor14@mail2000.ru

Исследован фазовый и химический состав нанопорошков, полученных с помощью совместного электрического взрыва проводников из разнородных металлов (медь и алюминий, железо и алюминий) и из сплава медь-никель с различным содержанием никеля. Показана возможность получения следующих интерметаллидов: Cu_9Al_4, $CuAl_2$, FeAl, Fe_2Al_5, $FeAl_3$, $Cu_{3,8}Ni$. Установлено, что повышение выхода интерметаллидов наблюдается при максимальном перемешивании компонентов, что достигается тесным контактом взрываемых проводников или использованием проводников в виде сплава.

Введение

Развитие техники и технологий постоянно требует новых материалов с необычными физико-химическими и физико-механическими свойствами. В этом плане значительный интерес представляют собой интерметаллические соединения (ИМС) – стехиометрические соединения между металлами. Некоторые ИМС обладают полупроводниковыми и сверхпроводящими, особыми магнитными и каталитическими свойствами, высокой твердостью, жаростойкостью [1]. В последнее время интерес к интерметаллидам возрос у физиков-теоретиков в связи с обнаружением особенностей их кристаллической структуры – осей симметрии 5-го, 10-го порядка и т.д., что противоречит классическим представлениям кристаллографии. Проблема синтеза интерметаллидов в нанодисперсном состоянии является актуальной в связи с расширением областей их применения.

Обычно ИМС синтезируют путем длительного выдерживания расплавов металлов при определенных температурах [2] или используют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). При этом получаются в лучшем случае грубодисперсные порошки интерметаллидов.

Технология электрического взрыва проводников (ЭВП) в инертных газах позволяет синтезировать ИМС и сплавы в нанодисперсном состоянии, что является существенным ее преимуществом. Процесс ЭВП характеризуется большой плотностью мощности энергии ($>10^{14}$ Вт/с) и быстрым нагревом ($>10^7$ К/с) проводника до высоких температур ($>10^4$ К) [3]. При синтезе ИМС из разнородных металлов для метода ЭВП не является препятствием тугоплавкость отдельных исходных металлов и большая разница в их температурах плавления и кипения.

Ранее были исследованы морфология, фазовый состав и динамика окисления порошков, полученных в различных условиях электрического взрыва латунных проволочек [4]. Было обнаружено, что частицы этих порошков являются фазово-неоднородными: поверхность частиц была покрыта оксидом цинка, содержание более тугоплавкого компонента (меди) возрастало от периферии частиц к их центру. В соответствии с известной закономерностью ЭВП [5–7] увеличение введенной в проводник энергии сопровождалось ростом дисперсности порошков и увеличением доли исходной α-фазы латуни, обедненной цинком.

Целью данной работы являлось установление закономерностей синтеза нанопорошков (НП) интерметаллических соединений в условиях ЭВП, их дисперсности, фазового и химического состава.

Материалы и методики экспериментов

Сущность метода получения НП сплавов и ИМС при использовании проводников из разнородных металлов (пары медь и алюминий, железо и алюминий) заключается в том, что во взрывную камеру подаются заготовки из металлов, соединения которых предполагается получить, и проводится их совместный электрический взрыв в инертной среде. В процессе разлета продукты взрыва смешиваются и реагируют между собой. Совместные взрывы проводников одинаковой длины проводились при их параллельном расположении. В случае разных длин проводников взрывался «жгут», когда на одну или несколько проволочек из одного металла наматывались остальные с равномерным шагом намотки. В экспериментах изменялись: расстояние между проводниками при их параллельном расположении, соотношение масс взрываемых заготовок, энергия, введенная в систему проводников, и энергия дуговой стадии электрического взрыва.

Для исследования возможности образования интерметаллидов в условиях ЭВП из сплавов Cu-Ni использовались проводники диаметром 0,3 мм с содержанием никеля 45, 23, 12 и 6 мас. %. Образцы порошков получали при одном и том же зарядном напряжении, равном 24 кВ.

Взрывы проводились в среде аргона при давлении 200 кПа на опытно-промышленной установке, структурная схема которой показана на рис. 1. Анализу подвергали порошок, осевший в специальном сборнике и прошедший пассивацию в среде аргона с контролируемым напуском воздуха. При этом не допускалось разогрева образца. Процесс пассивации обычно заканчивался через 10 сут.

Фазовый и химический состав НП ИМС проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3,0 с использованием CuKα-излучения

трубки и методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме микроанализа. Характерные размеры частиц определялись с помощью просвечивающего микроскопа ЭММА-4.

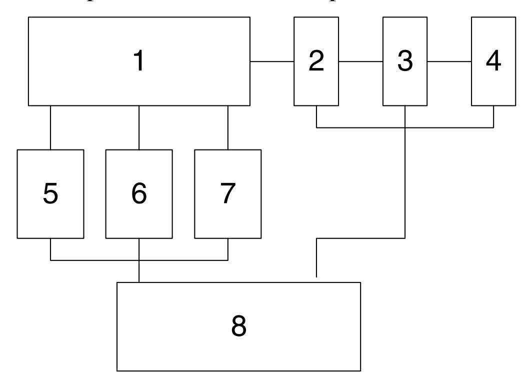


Рис. 1. *Структурная схема опытно-промышленной установки: 1) взрывная камера с механизмом подачи проводника; 2) разрядник; 3) емкостной накопитель энергии; 4) зарядное устройство; 5) вакуумная система; 6) система заполнения установки рабочим газом; 7) устройство отделения продуктов взрыва от рабочей среды; 8) пульт управления*

Результаты и обсуждение

1. Система Cu-Al. Данные рентгенофазового анализа (РФА), микроанализа, а также сведения о размерах и форме частиц приведены в табл. 1. Согласно данным электронной микроскопии частицы нанопорошков имеют сферическую или сферическую с легкой огранкой форму. Дисперсность порошков находится в пределах от 0,02 до ед. мкм. Согласно данным просвечивающей микроскопии наблюдаются частицы трех видов – светлые; темные; с рыхлой поверхностью и более плотной центральной частью, с четкой границей раздела между ними. Слой рыхлой составляющей, вероятнее всего, связан с оксидно-гидроксидной оболочкой на поверхности частиц, образующейся при пассивации порошков в аргоне добавками воздуха. Наличие значительной доли оксида-гидроксида, по-видимому, связано с неустойчивостью полифазной системы, образовавшейся при ЭВП, т.к. возможно образование гальванопар, ускоряющих окислительные процессы при пассивации.

Соотношение Cu:Al в проводниках для образцов 1–4 составило 31,78:68,22 (ат. %), а для образца 5 – 22,54:77,46 (ат. %). Из результатов микроанализа (площадь зондирования образца 300 мкм^2) следует, что поверхностные и приповерхностные атомарные слои частиц обогащены медью (67,29...75,94 ат. % по сравнению с 31,78 ат. % в исходных проводниках). Это можно объяснить явлением конкурентной диффузии Al к центру частицы в процессе ее охлаждения, которая происходит с поверхности. Микронные частицы (площадь зондирования 10 мкм^2) имеют преобладающее содержание как одного, так и другого компонента (образцы 1 и 3, табл. 1). Субмикронные частицы (площадь зондирования 0,5 мкм^2) имеют более однородный состав вследствие их формирования из паровой фазы и лучшего перемешивания компонентов. Низкое содержание меди в микронной частице (образец 3, табл. 1) по сравнению с частицами субмикронного диапазона объясняется случайным выбором и возможностью образования крупных капель размером до десятка мкм за счет конфигурационных концевых эффектов при ЭВП [8], что затрудняет перемешивание первичных продуктов взрыва и приводит к неоднородности состава конечных продуктов.

Таблица 1. *Результаты микроанализа, фазовый состав и микроструктурные характеристики порошков, полученных при ЭВП в системе Cu-Al*

№ образца	Расстояние между Cu и Al проводниками, мм	Состав поверхности частиц, ат. %			Фазовый состав по РФА
		Общий анализ порошка	Микронная частица	Субмикронная частица	
1	0	Cu – 75,94 Al – 22,49	Cu – 91,85 Al – 7,19	Cu – 68,02 Al – 30,36	Al, Cu, Cu_9Al_4
2	100	Cu – 77,47 Al – 20,06	Cu – 74,74 Al – 23,30	Cu – 72,29 Al – 26,52	Al, Cu
3	5	Cu – 67,29 Al – 29,69	Cu – 9,55 Al – 89,90	Cu – 74,93 Al – 22,65	Al, Cu, Cu_9Al_4, $CuAl_2$
4	0	Cu – 74,54 Al – 23,35	Cu – 69,28 Al – 30,30	Cu – 74,82 Al – 22,05	Al, Cu, Cu_9Al_4, $CuAl_2$
5	0	Cu – 67,45 Al – 28,60	Cu – 73,49 Al – 23,77	Cu – 65,28 Al – 32,34	Al, Cu, Cu_9Al_4, $CuAl_2$

РФА дает интегральную картину образца при глубине зондируемого слоя несколько мм, тогда как методом РФЭС анализируется поверхностный и приповерхностный слои глубиной в несколько десятков Å. Результаты РФА в зависимости от исходных параметров ЭВП – отношения энергии e, введенной в проводник до взрыва, к энергии сублимации материала проводника e_c (e/e_c), отношения энергии дуговой стадии $e_д$ к энергии сублимации материала проводника e_c ($e_д/e_c$) и расстояния между алюминиевым и медным проводниками приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что ИМС образуются при введенной энергии как менее энергии сублимации взрываемых проводников (образец 1, табл. 2), так и более энергии сублимации (образцы 3–5, табл. 2). Увеличение e/e_c (от 1,0 до 1,5) при одновременном увеличении $e_д/e_c$ (от 1,2 до 6,0) приводит к увеличению относительного выхода Cu_9Al_4 при неизменном выходе $CuAl_2$ (образцы 1 и 4, табл. 2). Увеличение расстояния между проводниками с 0 до 5 мм при введенной энергии, равной (1,4...1,5)e_c, и при $e_д/e_c$=6,0...6,1 ведет к уменьшению выхода Cu_9Al_4 и к увеличению выхода $CuAl_2$ (образцы 3 и 4, табл. 2), а при расстоянии 100 мм ИМС в образцах не обнаружены (образец 2, табл. 2). При введенной энергии 1,5e_c увеличение $e_д/e_c$ способствует уменьшению выхода $CuAl_2$ (образцы 4 и 5, табл. 2).

Таблица 2. Состав продуктов, полученных при ЭВП в системе Cu-Al

№ образца	Расстояние между Cu и Al проводниками, мм	e/e_c	$e_д/e_c$	Интенсивности 100 %-ных рефлексов на рентгеновских дифрактограммах, %			
				Al	Cu	Cu_9Al_4	$CuAl_2$
1	0	1,0	1,2	31,8	42,0	100,0	23,9
2	100	1,4	6,0	31,0	100,0	–	–
3	5	1,4	6,1	73,2	100,0	93,6	26,4
4	0	1,5	6,0	39,0	30,7	100,0	16,6
5	0	1,5	2,1	46,9	40,1	100,0	44,2

2. Система Fe-Al. Железо и алюминий образуют интерметаллиды: $FeAl_3$, Fe_2Al_7, Fe_2Al_5, $FeAl_2$, FeAl, Fe_3Al. В табл. 3 приведены условия взрыва, результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и микроструктурные характеристики полученных нанопорошков. Согласно РФА фазовый состав продуктов ЭВП железных и алюминиевых проводников достаточно сложен и изменяется при окислении в воздухе, что затрудняет отнесение рефлексов на рентгенограммах к конкретным фазам. Вероятно, в продуктах ЭВП присутствуют несколько интерметаллидов: FeAl, $FeAl_3$, Fe_2Al_5, которые в воздухе окисляются уже при комнатной температуре. Согласно данным электронной микроскопии частицы образцов имеют сферическую форму, сильно агломерированы.

Таблица 3. Результаты микроанализа и микроструктурные характеристики порошков, полученных при ЭВП в системе Fe-Al

№ образца	Соотношение Al/Fe в проводниках, ат. %	e/e_c	$e_д/e_c$	Состав поверхности частиц, ат. %			Размер частиц, мкм
				Общий анализ порошка	Микронная частица	Субмикронная частица	
1	86/14	2,0	0,2	Al – 49,7 Fe – 40,3 W – 5,9 Cu – 4,0	Al – 37,6 Fe – 60,5 W – 1,0 Cu – 0,9	Al – 58,2 Fe – 36,0 W – 4,3 Cu – 1,5	0,02...3,0
2	86/14	0,7	1,3	Al – 53,5 Fe – 40,5 W – 3,1 Cu – 2,9	Al – 80,8 Fe – 18,1 W – 0,2 Cu – 0,9	Al – 62,9 Fe – 33,9 W – 1,6 Cu – 1,6	0,02...6,0
3	12/88	1,2	0,7	Al – 2,8 Fe – 94,4 W – 1,2 Cu – 1,1 Mn – 0,4	Al – 4,7 Fe – 94,7 W – 0,2 Cu – 0,4 Mn<0,1	Al – 2,6 Fe – 95,9 W – 0,4 Cu – 1,1 Mn – 0,1	0,02...5,0
4	24/76	1,2	0,5	Al – 3,6 Fe – 94,9 Cu – 1,3 Mn – 0,2	Al – 3,5 Fe – 95,2 Cu – 1,1 Mn – 0,3	Al – 5,4 Fe – 93,1 Cu – 1,3 Mn – 0,2	0,02...4,0
5	24/76	1,5	2,0	Al – 4,4 Fe – 89.9 Cu – 5,74	Al – 3,9 Fe – 93,5 Cu – 2,5 Mn – 0,4	Al – 8,3 Fe – 59,7 Cu – 1,6 Mn – 0,4	0,02...4,0

3. Система Cu-Ni. РФА продуктов ЭВП из сплавов Cu-Ni с различным содержанием компонентов показал, что частицы содержат одну фазу – интерметаллид состава $Cu_{3,8}Ni$. По данным РФЭС соотношение Cu:Ni в поверхностных и приповерхностных слоях частиц изменяется, причем для частиц, полученных из проводников из сплавов Cu-Ni(6 %) и Cu-Ni(12 %) содержание никеля увеличилось, а для сплавов Cu-Ni(23 %) и Cu-Ni(45 %) соотношение Cu:Ni уменьшилось (рис. 2). При соотношении Cu:Ni ~ 4:1, как в интерметаллиде, состав поверхности будет соответствовать данным РФА нанопорошков и соотношению Cu:Ni в исходном проводнике. При образовании интерметаллида и при обогащении (+Δ[Ni]) или обеднении (–Δ[Ni]) поверхностных слоев никелем избыточные количества меди, вероятно, находятся в центре частиц, и рентгеновское излучение после дифракции, по крайней мере, поглощается внешним слоем интерметаллида.

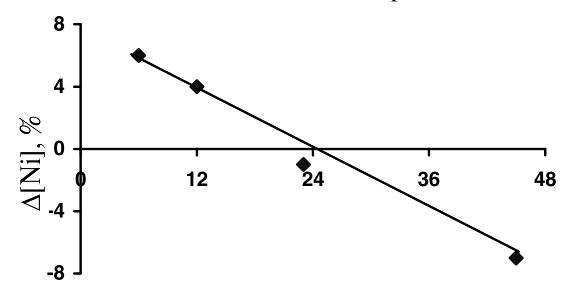


Рис. 2. Изменение содержания никеля в поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц от его содержания в исходных проводниках

Выводы

1. При совместном электрическом взрыве проводников из различных материалов или при взрыве проводников из сплавов образуются интерметаллиды определенного состава. Полученные порошки полидисперсны, содержат фракцию наночастиц. Ранее неизвестных интерметаллидов для систем Cu-Al, Fe-Al и Cu-Ni не обнаружено.
2. Установлено, что наибольший выход интерметаллидов наблюдается при максимальном перемешивании компонентов – первичных продуктов электрического взрыва, которое обеспечивается при тесном контакте взрываемых проводников. Поэтому целесообразно для получения с помощью электрического взрыва нанопорошков интерметаллидов использовать биметаллические проводники или сплавы.
3. Для изученных пар металлов увеличение введенной в проводник энергии и энергии дуговой стадии разряда приводит к росту выхода интерметаллидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Итин В.И., Найбороденко Ю.С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. – Томск: НИИ ПММ, 1989. – 214 с.
2. Ramakrishan K.N. Investigation of the effect of powder particles size distribution on the powder microstructure and mechanical properties of consolidated material made from a rapidly solidified Al-Fe-Cu alloy // Material characterization. – 1994. – V. 33. – № 2. – P. 129–134.
3. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
4. Ляшко А.П., Савельев Г.Г., Тихонов Д.В. Морфология, фазовый состав и окисление порошков, полученных электрическим взрывом латунных проволочек // Физика и химия обработки материалов. – 1992. – № 6. – С. 127–130.
5. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. – 1978. – № 4. – С. 24–29.
6. Kwon Y.S., Ilyin A.P., Tikhonov D.V., Nazarenko O.B., Yablunovskii G.V. Current status and future development of the electroexplosive technology // KORUS'2003: Proc. of the 7th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology. – Ulsan, 2003. – V. 1. – P. 175–178.
7. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Скоропад Л.В. Анализ способов повышения дисперсности электровзрывных нанопорошков // Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности (Производство, наука, образование): Тез. докл. Междунар. научно-практ. конф. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 102.
8. Волков В.М., Шайкевич И.А. Изучение конфигурационных концевых эффектов при электрическом взрыве проводников // Известия вузов. Физика. – 1975. – № 7. – С. 138–139.